



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 1 182 196 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
27.02.2002 Patentblatt 2002/09

(51) Int Cl. 7: C07D 233/54, C07D 213/20

(21) Anmeldenummer: 00118441.5

(22) Anmeldetag: 24.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

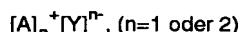
(71) Anmelder: Solvent Innovation GmbH  
50679 Köln (DE)

(72) Erfinder:  
• Wasserscheid, Peter  
50829 Köln (DE)  
• Hilgers, Claus  
50679 Köln (DE)

(74) Vertreter: Weber, Thomas, Dr. Dipl.-Chem. et al  
Patentanwälte von Kreisler-Seiting-Werner,  
Bahnhofsvorplatz 1 (Deichmannhaus)  
50667 Köln (DE)

### (54) Halogenidfreie Herstellung ionischer Flüssigkeiten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

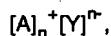


durch Alkylierung der zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine mit einem Disulfat der allgemeinen Formel  $R^4\text{-SO}_4\text{-R}^5$  und nachfolgendem und Austausch des Sulfatanions  $R^4\text{-SO}_4^-$  oder  $R^5\text{-SO}_4^-$  durch das Anion  $[Y]^-$  oder  $[Y]^{2-}$ .

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

5



(n=1 oder 2)

durch Alkylierung der zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine mit einem Disulfat der allgemeinen Formel  $R^4-SO_4-R^5$  und nachfolgendem und Austausch des Sulfatanions.

[0002] Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man Salze oder Gemische aus Salzen, deren Schmelzpunkte unterhalb 80°C liegen. Diese Salze bestehen aus Anionen wie z.B. Halogenostannaten, Halogeno-aluminaten, Hexafluorophosphaten oder Tetrafluoroboraten kombiniert mit substituierten Ammonium-, Phosphonium, Pyridinium-, Triazolium-, Pyrazolium- oder Imidazolium-Kationen. Mehrere Veröffentlichungen beschreiben bereits die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen (Übersichtsartikel: T. Welton, *Chem. Rev.* 1999, 99, 2071). Beispielsweise wurden Hydrierungen von Olefinen mit Rhodium(I) (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, *Polyhedron* 15/7, 1996, 1217-1219), Ruthenium(II) und Cobalt(II) komplexen (P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza und J. Dupont, *Inorganica Chimica Acta* 255, 1997, 207-209) in ionischen Flüssigkeiten mit Tetrafluoroborat-Anion erfolgreich bearbeitet. Auch die Hydroformylierung von funktionalisierten und unfunktionalisierten Olefinen gelingt mit Rhodium-Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden Anionen (z.B.  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ), EP-A-0776880, Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2698; W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. of Cat.*, 1999, 186, 481).

[0003] Ein weiteres wichtiges Einsatzfeld ionischer Flüssigkeiten liegt in ihrer Verwendung als Extraktionsmittel zur Stofftrennung (J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.* 1998, 1765-1766; b) A.E. Visser, R.P. Swatłowski, R.D. Rogers, *Green Chemistry* 2000, 2(1), 1-4). Für diesen Anwendungsbereich sind solche ionischen Flüssigkeiten von besonderem Interesse, die mit Wasser nur begrenzt mischbar sind.

[0004] Allgemein gilt, dass ionische Flüssigkeiten - vor allem für die Verwendung als Lösungsmittel in der Übergangsmetallkatalyse - spezielle Reinheitsanforderungen erfüllen müssen. Viele Übergangsmetallkatalysatoren sind z. B. empfindlich gegenüber Feuchtigkeitsspuren und Spuren von Halogenidionen. Da sie in nur sehr geringen Mengen der Reaktionslösung zugesetzt werden, muss das Lösungsmittel frei von sämtlichen Spuren dieser Katalysatorgiffe sein. Da ionische Flüssigkeiten auf Grund ihrer nicht-flüchtigen Natur nicht wie organische Lösungsmittel vor Gebrauch destillativ gereinigt werden können, muss bereits bei ihrer Synthese eine möglichst hohe Reinheit angestrebt werden.

[0005] Die Synthese von Chlorid-, Bromid- und Iodid-freien ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ionen, ist aus oben genannten Gründen von besonderer technischer Bedeutung, da diese ionischen Flüssigkeiten in der Regel sehr geeignete Lösungsmittel für katalytische Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen darstellen und außerdem eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen. Vor dem Hintergrund der speziellen technischen Bedeutung dieser ionischen Flüssigkeiten müssen geeignete Verfahren zu ihrer Synthese problemlos in einen größeren Produktionsmaßstab (> 5 Liter) übertragen werden können.

[0006] Zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ionen wird bei den bisher beschriebenen Verfahren zunächst durch Reaktion eines Amins  $NR_1R_2R_3$ , eines Phosphans  $PR_1R_2R_3$ , eines Imidazolderivates der allgemeinen Formel  $R^1R^2+N=CR^3-R^5-R^3C=N+R^1R^2$  oder eines Pyridiniumderivates der allgemeinen Formel  $R^1R^2N=CR^3R^4+$  mit einem Alkylchlorid, Alkylbromid oder Alkyliodid das entsprechende Halogenidsalz  $[Kation]^+X^-$  gebildet und isoliert (F. H. Hurley, T.P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 1951, 98, 207-212; J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263-1264; A.A.K. Abdul-Sada, P.W. Ambler, P.K.G. Hodgson, K.R. Seddon, N.J. Steward, *WO 95/21871*, 1995; b) R.H. Dubois, M.J. Zaworotko, P.S. White, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2019-2020; J.F. Knifton, *J. Mol. Catal.* 1987, 43, 65-78; C.P.M. Lacroix, F.H.M. Dekker, A.G. Talma, J.W.F. Seetz, *EP 989134*, 1998).

[0007] Ausgehend vom gebildeten und isolierten Halogenidsalz  $[A]^+X^-$  sind zwei unterschiedliche Wege zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)-amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ionen bekannt. Zum einen wird das Halogenidsalz durch Zugabe eines Metallsalzes  $MY$  (unter Ausfällung oder Abscheidung des Salzes  $MX$  oder des Produktes  $[A]^+[Y]^-$  aus dem jeweils verwendeten Lösungsmittel) umgesetzt - wobei  $[Y]^-$  ein Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)-amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ion darstellt und  $M^+$  für ein Alkalikation steht (J.S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 965-967; Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2941-2943; P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, 1996, 15, 1217-1219; P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 1996, 35,

1168-1178; C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627-2638; P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626-1639; A.J. Carmichael, C. Hardacre, J.D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, K.R. Seddon, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4572-4574; J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133-2140). Zum anderen wird durch Zugabe einer starken Säure  $H^+ [Y^-]$  das

5 Halogenidion unter Freisetzung von  $H^+ X^-$  verdrängt und gegen  $[Y^-]$  ausgetauscht - wobei  $[Y^-]$  hier für ein Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkyl-carboxylat-Ion steht (J. Fuller, R.T. Carlin, H.C. de Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 299-300).

10 [0008] Vor dem Hintergrund einer angestrebten Synthese von Chlorid-, Bromid- und Iodid-freien ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)-amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ionen,

15 [0009] Vor allem in Hinblick auf die Durchführung im größeren Maßstab ( $> 5$  Liter) besitzen die oben erwähnten Verfahren des Standes der Technik zahlreiche gravierende Nachteile.

20 [0010] Die zunächst durchgeführte Quarternisierung eines Amins, Imidazolderivats, Pyridins oder Phosphans mit einem Alkylchlorid zur Bildung des entsprechenden Chloridsalzes  $[A]^+Cl^-$  ist eine sehr langsame Reaktion, die erhöhte Reaktionstemperaturen erfordert. In der Regel muss bei mindestens  $50^\circ C$  gearbeitet werden, um ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Je nach verwendetem Alkylchlorid erfordert dies eine Arbeitsweise im Druckreaktor. Dennoch liegen die Reaktionszeiten für beispielsweise die Umsetzung von 4-Picolin mit Butylchlorid bei  $130^\circ C$  ( $70^\circ C$ ), um zu einem Umsatz von 50% zu gelangen (P. Wasserscheid, *Dissertation*, **1998**, RWTH Aachen). Für die technische Produktion der Chloridsalze stellen sowohl die sehr langen Reaktionszeiten, als auch die eventuell notwendige Druckreaktion erhebliche Kostenfaktoren dar.

25 [0011] Bei der Verwendung von Alkylbromiden und Alkyliodiden als Alkylierungsmittel zur Darstellung der entsprechenden Bromid- und Iodidsalze  $[A]^+Br^-$  bzw.  $[A]^+I^-$  sind Reaktionszeiten und -temperaturen zwar deutlich geringer, allerdings sind die Alkylbromide bzw. Alkyliodide, die hierbei verwendet werden müssen, in den meisten Fällen deutlich teurer als die entsprechenden Alkylchloride.

30 [0012] Zudem ist die Löslichkeit von Erd-/Alkaliiodiden und bromiden besser in dem Reaktionslösungsmittel, was eine vollständige Abtrennung signifikant erschwert.

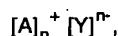
35 [0013] In vielen Fällen bereitet die Isolierung der gebildeten Halogenidsalze  $[A]^+X^-$  erhebliche Probleme. Nicht umgesetzte, schwerflüchtige Alkylhalogenide sind nur mit erheblichem Aufwand (Zeit, Energie) destillativ vollständig abzutrennen. Außerdem sind die Halogenidsalze selbst in fast allen Fällen Feststoffe, die durch Filtration isoliert werden müssen. Gerade bei Synthesen im größeren Maßstab ( $< 5$  kg) sind damit erhebliche Probleme verbunden (z.B. Verstopfung der Filter).

40 [0014] Bei der weiteren Umsetzung des isolierten Halogenidsalzes  $[A]^+X^-$  zu ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ionen ergeben sich beim Arbeiten nach den bekannten Verfahren weitere Probleme, die insbesondere eine Produktion der Chlorid-, Bromid- und Iodid-freien ionischen Flüssigkeiten in größerem Maßstab ( $> 5$  Liter) sehr kostenintensiv machen.

45 [0015] Wird das Halogenidsalz durch Zugabe eines Metallsalzes  $M^+[Y^-]$  oder einer starken Säure  $H^+ [Y^-]$  gegen das Anion  $[Y^-]$  ausgetauscht, so ist die Löslichkeit des verwendeten Halogenid-Ions in der ionischen Flüssigkeit bzw. in der, die ionischen Flüssigkeit enthaltenden Phase, entscheidendes Kriterium für die Reinheit der erhaltenen ionischen Flüssigkeit. Erhebliche Probleme bereitet die Tatsache, dass die in der Regel schlecht wasserlöslichen ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)-amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ionen häufig eine erhebliche Löslichkeit für Halogenidionen aufweisen. Dadurch ergibt sich eine Halogenidionen-Verunreinigung des Produkts, die entweder eine sehr aufwendige Nachreinigung (etwa mit Silbersalzen) oder eine sehr eingeschränkte Verwendbarkeit und damit einen entsprechend niedrigen Wert des Produkts zur Folge hat.

50 [0016] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten zu Verfügung zu stellen, welches die oben genannten Nachteile nicht aufweist und zu Produkten führt, welche in hoher Reinheit und Ausbeute als unmittelbares Verfahrensprodukt zur Verfügung stehen, und zudem ein leichtes Scale-Up ermöglicht.

55 [0017] 1. Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



wobei  $n = 1$  oder  $2$  ist und

das Anion  $[Y]^{n-}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluoroborat ( $[BF_4]^-$ ), Tetrachloroborat ( $[BCl_4]^-$ ), Hexafluorophosphat ( $[PF_6]^-$ ), Hexafluoroantimonat ( $[SbF_6]^-$ ), Hexafluoroarsenat ( $[AsF_6]^-$ ), Tetrachloroaluminat ( $[AlCl_4]^-$ ),

EP 1 182 196 A1

Trichlorozinkat  $[(\text{ZnCl}_3)^-]$ , Dichlorocuprate (I) und (II), Sulfat  $([\text{SO}_4]^{2-})$ , Carbonat  $([\text{CO}_3]^{2-})$ , Fluorosulfonat,  $[\text{R}'\text{-COO}]^-$ ,  $[\text{R}'\text{-SO}_3]^-$  oder  $[(\text{R}'\text{-SO}_2)_2\text{N}]^-$ , und  $\text{R}'$  ein linearer oder verzweigter 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Aryl-,  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl- oder  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl- $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -aryl-Rest ist, der durch Halogenatome substituiert sein kann,

5 das Kation  $[\text{A}]^+$  ist ausgewählt aus

- quarternären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel



- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel

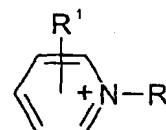


- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel



25 wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Aminoalkyl-,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Aryl- oder  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppen,

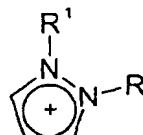
- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel



35

40 wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Aminoalkyl-,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Aryl- oder  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppen,

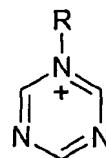
- Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel



50

55 wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy-,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Aminoalkyl-,  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Aryl- oder  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppen,

- und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel



10 wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Wasserstoff;
- 15 - linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- 20 - Heteroaryl-, Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- 25 - Aryl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können; dadurch gekennzeichnet, dass die zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyridine, Triazole und Pyrazole mit einem Disulfat der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>5</sup> (Organodisulfat) alkyliert werden, wobei die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus
- 30 - linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen;
- Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Arylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- 35 - Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und/oder einem Halogenenatomen substituiert sein können,

alkyliert werden und anschließend ein Austausch des Sulfatanions R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder R<sup>5</sup>-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> durch das oben definierte Anion [Y]<sup>-</sup> oder [Y]<sup>2-</sup> erfolgt.

[0018] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Patentansprüchen.

[0019] Durch die Alkylierung mit Hilfe von Diorganosulfaten der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>5</sup> anstelle der bisher ausschließlich als Alkylierungsmittel zur Synthese ionischen Flüssigkeiten verwendeten Alkylchloride, Alkylbromide oder Alkylhalogenide können die oben beschriebenen Nachteile der Verfahren des Standes der Technik umgangen werden.

[0020] Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens werden die zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyrazole, Triazole oder Pyridine in Substanz oder in einem inerten Lösungsmittel gelöst mit dem Diorganosulfat versetzt. Vorzugsweise werden Disulfate der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>5</sup> eingesetzt, in welchen die Gruppe R<sup>4</sup> der Gruppe R<sup>5</sup> entspricht, also symmetrische Organodisulfate der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>4</sup>, in welcher R<sup>4</sup> die obengenannte Bedeutung hat. Bevorzugt sind Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfate, insbesondere Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-propyl-, Diisopropyl-, Di-n-butyl-, Diisobutyl-, Di-tert.-butyl-, Di-n-pentyl-, Diisopentyl-, Di-neo-pentyl-, Di-n-hexylsulfat sowie Dicyclohexylsulfat.

[0021] In Zusammenhang mit der Erfindung werden die Begriffe Diorganosulfat und Disulfat austauschbar verwendet. Der Begriff Alkylierung bezieht sich auf die Einführung der obengenannten Gruppen R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup>.

[0022] Das molare Verhältnis des Diorganosulfats zu den zugrundeliegenden Aminen, Phosphinen, Imidazolen-, Triazolen-, Pyrazolen-, oder Pyridinen liegt zwischen 1 und 5, bevorzugt zwischen 1 und 1,5, besonders bevorzugt zwischen 1 und 1,1.

[0023] Im Vergleich zur Alkylierung mit Alkylhalogeniden weisen die Diorganosulfate eine deutlich höhere Reaktivität

EP 1 182 196 A1

auf. Die Reaktionszeit einer typischen Umsetzung beträgt zwischen 1 min und 8 h, bevorzugt 5 min bis 60 min, besonders bevorzugt 15 bis 30 min..

[0024] Die Alkylierungsreaktion mit dem Disulfat kann bei Temperaturen zwischen -20 und 250°C, bevorzugt 0 °C bis 180 °C, besonders bevorzugt jedoch bei RT (20°C) durchgeführt werden, was im Vergleich zum Stand der Technik zu einer deutlichen Verminderung des apparativen und Verfahrensaufwandes führt.

[0025] Die durch die erfindungsgemäß durchgeführte Alkylierungsreaktion erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel  $[A]^+ [R^5-SO_4]^-$  oder  $[A]^+ [R^4-SO_4]^-$  können in einer Ausführungsform durch die gängigen, dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert werden, bevor sie in die Anionenaustauschreaktion eingesetzt werden. Dies empfiehlt sich bevorzugt dann, wenn die Alkylierungsreaktion unter Zugabe inerter Lösungsmittel erfolgte.

[0026] Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht die sofortige Umsetzung der Organosulfatsalze  $[A]^+ [R^5-SO_4]^-$  oder  $[A]^+ [R^4-SO_4]^-$  ohne vorherige Isolierung mit der wässrigen Lösung des Metallsalzes  $M^{m+} [Y]_m^-$ ,  $M_2^{2+} [Y]^{2-}$  oder  $M^{2+} [Y]^{2-}$  vor.

[0027] Unabhängig von der oben beschriebenen Ausführungsweise kann der Anionenaustausch bei einer Temperatur zwischen -10 und 100°C, bevorzugt zwischen 0 und 80°C, besonders bevorzugt jedoch bei RT durchgeführt werden, wodurch auch dieser Reaktionsschritt ein deutlich verringerten apparativen Aufwand erfordert.

[0028] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung können die Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylaryl-Sulfonatgruppen (Anion  $[Y]$ ) durch Halogenatome, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein. Besonders bevorzugt sind die fluorierten, insbesondere die perfluorierten Alkyl- und obengenannten Arylsulfonate, wie das Trifluormethansulfonat (Triflat). Als nicht halogenierte Vertreter sind die Methansulfonat-, Benzolsulfonat- und die Toluolsulfonat-Gruppe zu nennen, sowie alle weiteren im Stand der Technik bekannten Sulfonat-Austrittsgruppen.

[0029] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können die Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylaryl-Carboxylatgruppen durch Halogenatome, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein. Besonders bevorzugt sind die fluorierten, insbesondere die perfluorierten Alkyl- und obengenannten Arylcarboxylate, wie das Trifluormethancarboxylat (Trifluoracetat;  $CF_3COO^-$ ). Als nicht halogenierte Vertreter sind die Acetat- und Benzoat-Gruppe zu nennen, sowie alle weiteren im Stand der Technik bekannten Carboxylat-Austrittsgruppen.

[0030] In bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten  $C_1-C_6$ -Alkyl-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $C_2-C_4$ -Alkyl-Gruppen ersetzt werden. Ebenso können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten  $C_1-C_6$ -Alkoxy-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $C_2-C_4$ -Alkoxy-Gruppen ersetzt werden. In einer weiteren Alternative der Erfindung können die im Zusammenhang mit den Substituenten erwähnten  $C_5-C_{12}$ -Aryl-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $C_6-C_{10}$ -Aryl-Gruppen, die  $C_3-C_8$ -Heteroaryl-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $C_3-C_6$ -Heteroaryl-Gruppen ersetzt werden. Die Halogenatome, mit welchen die Alkyl-, Alkoxy- und Aryl-Gruppen substituiert sein können sind ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom.

[0031] Ein einer bevorzugten Ausgestaltung ist der Rest  $R'$  ein linearer oder verzweigter 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclischer Alkyl- oder ein  $C_6-C_{10}$ -Aryl-,  $C_6-C_{10}$ -Aryl- $C_1-C_4$ -alkyl- oder  $C_1-C_4$ -Alkyl- $C_6-C_{10}$ -Arylrest, der durch Halogenatome substituiert sein kann.

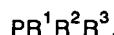
[0032] Die Kationen sind vorzugsweise ausgewählt aus Trimethylphenylammonium, Methyltrioctylammonium, Tetrabutylphosphonium, 3-Butyl-1-methyl-imidazolium, 3-Ethyl-1-methylimidazolium, N-Butylpyridinium, N-Ethylpyridinium, Diethylpyrazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Octyl-3-methylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1-Butyl-3-methylpyridinium, 1-Butyl-2-methylpyridinium, 1-Butyl-pyridinium.

[0033] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt man das Disulfat der Formel  $R^4-SO_4-R^5$ , insbesondere das symmetrische Disulfat bevorzugt reagieren mit

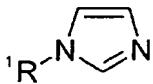
45 - Aminen der allgemeinen Formel



50 - Phosphanen der allgemeinen Formel



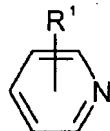
55 - Imidazolen der allgemeinen Formel



wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit Substituenten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

10

- Pyridinen der allgemeinen Formel

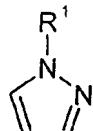


20

- wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit Substituenten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

25

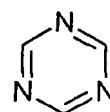
- Pyrazolen der allgemeinen Formel



35

- wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit Substituenten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

- oder Triazolen der allgemeinen Formel



45

- wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit Substituenten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen.

50

[0034] Anschließend erfolgt der Austausch des Sulfatanions R<sup>4-</sup>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder R<sup>5-</sup>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> durch Zugabe eines Metallsalzes der allgemeinen Formel M<sup>m+</sup>[Y]<sub>m</sub>, M<sub>2</sub><sup>+</sup>[Y]<sup>2-</sup> oder M<sup>2+</sup>[Y]<sup>2-</sup> unter Bildung der gewünschten binären ionischen Flüssigkeit [A]<sub>n</sub><sup>+</sup>[Y]<sup>r-</sup>. Bei dem Metallsalz der Formel M<sup>m+</sup>[Y]<sub>m</sub> mit m = 1, 2 oder 3 handelt es sich bevorzugt um Alkali- oder Erdalkalimetall-, Blei- oder Silbersalze. Bei den Metallsalzen M<sub>2</sub><sup>+</sup>[Y]<sup>2-</sup> oder M<sup>2+</sup>[Y]<sup>2-</sup> handelt es sich vorzugsweise um Sulfate oder Carbonate der Alkalimetalle oder Kupfer, Nickel, Cobalt, Zink, Magnesium und Eisen. Das Anion Y kann die obengenannten Bedeutungen annehmen.

55

[0035] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung kann das Metallsalz der allgemeinen Formel M<sup>m+</sup>[Y]<sub>m</sub>, M<sub>2</sub><sup>+</sup>[Y]<sup>2-</sup> oder M<sup>2+</sup>[Y]<sup>2-</sup> als wässrige Lösung eingesetzt werden. Diese wässrigen Lösungen enthalten die Metallsalze

EP 1 182 196 A1

in einer Konzentration von 0,1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Lösung.

[0036] Das zum Anionenaustausch verwendete Metallsalz der Formel  $M^{m+}[Y]_m$ ,  $M_2^{2+}[Y]^{2-}$  oder  $M^{2+}[Y]^{2-}$  oder dessen wässrige Lösung wird nach der Alkylierung der Reaktionsmischung zugegeben.

5 [0037] Die Reaktionszeit des Anionenaustauschs beträgt zwischen 1 und 120 Minuten, bevorzugt zwischen 2 und 60 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Minuten. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen -10 und 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 80°C.

10 [0038] Die Alkylierung der Amine, Phosphane, der Imidazole, Pyridinine mit den genannten Diorganosulfaten erfolgt in der Praxis vorteilhafterweise bei Raumtemperatur nach kurzer Reaktionszeit (in der Regel < 15min) vollständig. Im Gegensatz zu Alkylbromiden und Alkyliodiden sind die technisch verfügbaren Dialkylsulfate aber deutlich preiswerter. Die meisten der gebildeten Alkylierungsprodukte sind bei Raumtemperatur flüssig und können daher leicht umgefüllt oder gepumpt werden. Da die Reaktion in der Regel quantitativ verläuft, muss kein überschüssiges Diorganosulfat zugesetzt werden. Ein eventuell vorhandener Überschuss an Diorganosulfat wird im zweiten wässrigen Reaktionsschritt problemlos (durch Hydrolyse) abgetrennt, so dass es in keinem Fall zu einer Produktverunreinigung durch das

15 Alkylierungsmittel kommt.

[0039] Über die Vorteile bei der Alkylierungsreaktion hinaus bietet die Verwendung von Dialkylsulfaten als Alkylierungsmittel im Rahmen der Synthese von Chlorid-, Bromid- und Iodid-freien ionischen Flüssigkeiten gemäß dieser Erfindung weitere erhebliche Vorteile beim anschließenden Ionenaustausch zur Produktbildung.

20 [0040] Beim Ionenaustausch gemäß dieser Erfindung nutzt man die außerordentlich geringe Löslichkeit von Wasser in ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat-, Tetrafluoroborat-, Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-, Perfluoralkylsulfonat- und Perfluoralkylcarboxylat-Ionen, die außerordentlich gute Wasserlöslichkeit der bei der Alkylierung gebildeten Alkylsulfationen sowie die außerordentlich schlechte Löslichkeit dieser Alkylsulfationen in der gebildeten ionischen Flüssigkeit. Dadurch wird im Verfahren gemäß dieser Erfindung ein außerordentlich schneller und sauberer Ionenaustausch möglich.

25 [0041] Das Alkylsulfatsalz aus der Alkylierungsreaktion wird in Wasser aufgelöst und mit dem obengenannten Metallsalz oder dessen wässriger Lösung versetzt. In der Regel bildet sich sofort eine zweite flüssige Phase der gebildeten ionischen Flüssigkeit. Nach Phasentrennung und Trocknung erhält man die Chlorid-, Bromid- und Iodid-freien ionischen Flüssigkeit ohne weitere Reinigungsschritte. Gegebenenfalls kann die Wasserphase mit  $CH_2Cl_2$ , Chloroform, Chlorbenzol oder Diethylether extrahiert werden, um die Ausbeute an ionischer Flüssigkeit zu verbessern. In allen Reaktionsschritten werden die Reaktanten durch geeignete Maßnahmen gut durchmischt.

30 [0042] Folgende ionische Flüssigkeiten eignen sich im besonderen für eine Darstellung gemäß dem hier beschriebenen Verfahren:

35 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat

1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat

1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis-trifluormethansulfonimid

40 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat

1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat

1-Butyl-3-methylimidazolium-bis-trifluormethansulfonimid

45 1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat

1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat

50 1-Hexyl-3-methylimidazolium-bis-trifluormethansulfonimid

1-Octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat

55 1-Octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat

1-Octyl-3-methylimidazolium-bis-trifluormethansulfonimid

1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat

1-Decyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat

1-Decyl-3-methylimidazolium-bis-trifluormethansulfonimid

5 1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborat

1-Butyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat

10 1-Butyl-4-methylpyridinium-bis-trifluormethansulfonimid

1-Butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborat

15 1-Butyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat

1-Butyl-3-methylpyridinium-bis-trifluormethansulfonimid

20 1-Butyl-2-methylpyridinium tetrafluoroborat

1-Butyl-2-methylpyridinium hexafluorophosphat

1-Butyl-2-methylpyridinium-bis-trifluormethansulfonimid

25 1-Butyl-pyridinium tetrafluoroborat

1-Butyl-pyridinium hexafluorophosphat

1-Butyl-pyridinium-bis-trifluormethansulfonimid

30 1-Butyl-3-methylimidazolium nonafluoropentanoat

1-Octyl-3-methylimidazolium nonafluoropentanoat

1-Butyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat

35 1-Butyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat

[0043] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können zusätzliche organische Lösungsmittel bei der Alkylierungsreaktion eingesetzt werden. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind solche, die einen Siedepunkt unterhalb 200°C besitzen. Besonders bevorzugt sind Chlorbenzol, Methylenechlorid, Acetonitril, Toluol oder Gemische dieser organischen Lösungsmittel. Bevorzugt sind Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 120°C.

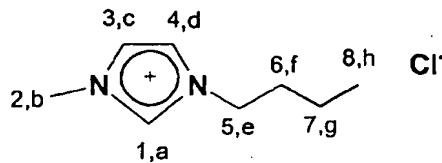
[0044] Das zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel kann bei der Produktisierung destillativ zurückgewonnen und wieder verwendet werden.

[0045] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

#### 45 Beispiele

1. **Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazolium tetrafluoroborat nach Stand der Technik (Referenzbeispiel)**

50 [0046] Nach einer Vorschrift von Wilkes (J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1263) wird in einem ersten Schritt das 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchloride wie folgt hergestellt. In einen 500 ml Schlenkkolben mit Rückflusskühler werden 46,0 g (0,56 mol) 1-Methylimidazol und 77,8 g (0,84 mol) Butylchlorid zusammengegeben und bei 80°C ca. 3 Tage gerührt. Anschließend wird das überschüssige Butylchlorid abdekantiert und das Produkt bei 80°C am HV getrocknet. Man erhält 80,2 g des weiß, gelblichen Feststoff, 1-Butyl-3-methylimidazoliumchloride.



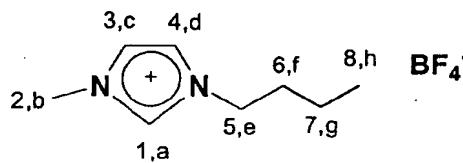
10  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=9.9$  ppm (s, 1H,  $\text{H}_a$ );  $\delta=7.26$  ppm (d, 1H,  $\text{H}_c$ );  $\delta=7.24$  ppm (d, 1H,  $\text{H}_d$ );  $\delta=4.1$  ppm (t, 2H,  $\text{H}_e$ );  $\delta=3.9$  ppm (s, 2H,  $\text{H}_b$ );  $\delta=1.6$  ppm (m, 2H,  $\text{H}_f$ );  $\delta=1.2$  ppm (m, 2H,  $\text{H}_g$ );  $\delta=0.8$  ppm (t, 3H,  $\text{H}_h$ ).

15  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=137$  ppm (C1);  $\delta=124-122$  ppm (C3,C4);  $\delta=50$  ppm (C5);  $\delta=36$  ppm (C2);  $\delta=33$  ppm (C6);  $\delta=20$  ppm (C7);  $\delta=14$  ppm (C8).

[0047] In einem zweiten Schritt wird nach einer Vorschrift Wilkes (P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, 1996, 15, 1217-1219) aus dem 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid durch Anionenaustausch das 1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborat hergestellt.

20 [0048] Die im ersten Schritt hergestellten 80,2 g (0,46 mol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchloride werden in ca. 200 ml Aceton gelöst und mit 75,62 g (0,69 mol) Natriumtetrafluoroborat versetzt und für ca. 1 Woche bei 70°C gerührt. Der entstandene Feststoff wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluoroborat in 74 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Ein weißer Niederschlag spricht für eine nicht vollständige Chloridfreiheit des Produktes.

25



35  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,79 (3 H, tr,  $J=5,8$  Hz,  $\text{H}_a$ ); 1,22 (2 H, m,  $\text{H}_b$ ); 1,74 (2 H, m,  $\text{H}_c$ ); 3,86 (3 H, s,  $\text{H}_h$ ); 4,17 (2 H, tr,  $J=5,8$  Hz,  $\text{H}_d$ ); 7,51; 7,57 (je 1 H, s,  $\text{H}_e,\text{H}_f,\text{H}_g$ ); 8,7 (1 H, s,  $\text{H}_h$ ).

40  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14,1 (a); 20,3-36,8 (b, c, d); 50,4 (h); 123,2-125,0 (f,g); 137,8 (e).

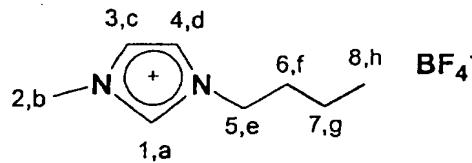
$^{19}\text{F-NMR}$  (281 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 148,5-150,8 (m)

2. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazolium tetrafluoroborat nach dem neuen Verfahren gemäß dieser Erfindung

45

[0049] In einen 2 l Schlenkkolben werden 620,5 g (5 mol) 1-Butylimidazol vorgelegt und 630,6 g (5 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Der Kolbeninhalt wird in ein 5 l Becherglas überführt und zu einer Mischung von 548,0 g (5 mol) Natriumtetrafluoroborat in 2 Liter Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wird nun viermal mit je 1 Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und von Methylenchlorid befreit. Das Produkt wird über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat in 84 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplett Abwesenheit von Chloridresten.

50



EP 1 182 196 A1

5 **<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 0,79 (3 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>a</sub>); 1,22 (2 H, m, H<sub>b</sub>); 1,74 (2 H, m, H<sub>c</sub>); 3,86 (3 H, s, H<sub>h</sub>); 4,17 (2 H, tr, J=5,8 Hz, H<sub>d</sub>); 7,51; 7,57 (je 1 H, s, H<sub>f,g</sub>); 8,7 (1 H, s, H<sub>e</sub>).

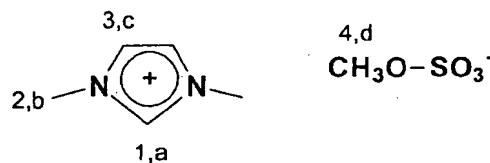
10 **<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 14,1 (a); 20,3-36,8 (b, c, d); 50,4 (h); 123,2-125,0 (f,g); 137,8 (e).

15 **<sup>19</sup>F-NMR (281 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 148,5-150,8 (m)

**3. Synthese der ionische Flüssigkeit 1,3 Dimethyl-imidazolium methylsulfat**

[0050] In einen 1 l Schlenkkolben werden 246,3 g (3mol) 1-Methylimidazol vorgelegt und 378,3 g (3 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Danach wird 15 min nachgerührt.

10



15

20 **<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ=9,2 ppm (s,1H,H<sub>a</sub>); δ=6,9 ppm (d,2H,H<sub>c</sub>); δ=3,3 ppm (s,6H,H<sub>b</sub>); δ=2,9 ppm (s,3H,H<sub>d</sub>).

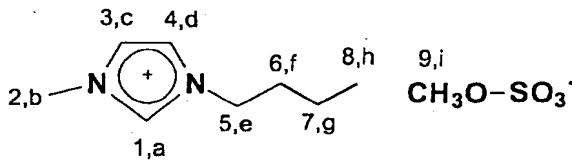
25 **<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ=136 ppm (C1); δ=123 ppm (C3); δ=53 ppm (C4); δ=35 ppm (C2).

**4. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliummethylsulfat (Verfahren 1)**

20

[0051] In einen 1 l Schlenkkolben werden 372,3g (3mol) 1-Butylimidazol vorgelegt und 378,3 g (3 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Danach wird 15 min nachgerührt.

25



35

1<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=9,9 ppm (s,1H,H<sub>a</sub>); δ=7,26 ppm (d,1H,H<sub>c</sub>); δ=7,24 ppm (d,1H,H<sub>d</sub>); δ=4,1 ppm (t,2H,H<sub>e</sub>); δ=3,9 ppm (s,2H,H<sub>b</sub>); δ=2,9 ppm (s,3H,H<sub>f</sub>); δ=1,6 ppm (m,2H,H<sub>f</sub>); δ=1,2 ppm (m,2H,H<sub>g</sub>); δ=0,8 ppm (t,3H,H<sub>h</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=53 ppm (C9); δ=50 ppm; (C5); δ=36 ppm (C2); δ=33 ppm (C6); δ=20 ppm (C7); δ=14 ppm (C8).

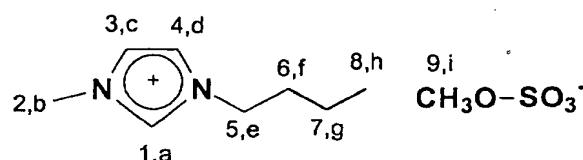
40

**Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium methylsulfat (Verfahren 2)**

45

[0052] In einen 1 l Schlenkkolben werden 246,3 g (3mol) 1-Methylimidazol vorgelegt und 630,6 g (3 mol) Dibutylsulfat portionsweise zugegeben. Danach wird 15 min nachgerührt.

45



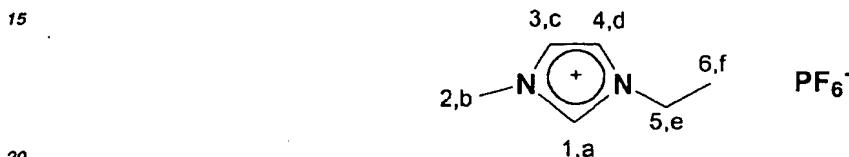
55

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=9,9 ppm (s,1H,H<sub>a</sub>); δ=7,26 ppm (d,1H,H<sub>c</sub>); δ=7,24 ppm (d,1H,H<sub>d</sub>); δ=4,1 ppm (t,2H,H<sub>e</sub>); δ=3,9 ppm (s,2H,H<sub>b</sub>); δ=2,9 ppm (s,3H,H<sub>f</sub>); δ=1,6 ppm (m,2H,H<sub>f</sub>); δ=1,2 ppm (m,2H,H<sub>g</sub>); δ=0,8 ppm (t,3H,H<sub>h</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=53 ppm (C9); δ=50 ppm; (C5); δ=36 ppm (C2); δ=33 ppm (C6); δ=20 ppm (C7); δ=14 ppm (C8).

## 5. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methy-imidazolium hexafluorophosphat

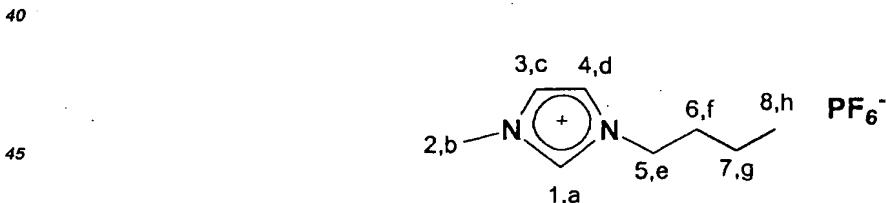
[0053] In einen 2 l Schlenkkolben werden 410,5 g (5 mol) 1-Methylimidazol vorgelegt und 770,95g (5 mol) Diethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Der Kolbeninhalt wird danach in ein 5l Becherglas überführt und zu einer Mischung von 839,7g (5 mol) Natriumhexafluorophosphat in 2 Liter Wasser gegeben. Sofort bildet sich ein weißer Feststoff, der durch Filtration isoliert wird. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 1 Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und von Methylenechlorid befreit. Das Produkt wird über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Ethyl-3-methy-imidazolium hexafluorophosphat in 82 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Halogenidionen.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=9.6$  ppm (s, 1H,  $\text{H}_a$ );  $\delta=7.26$  ppm (d, 1H,  $\text{H}_c$ );  $\delta=7.24$  ppm (d, 1H,  $\text{H}_d$ );  $\delta=3.9$  ppm (q, 2H,  $\text{H}_e$ );  $\delta=3.6$  ppm (s, 3H,  $\text{H}_b$ );  $\delta=1.2$  ppm (t, 3H,  $\text{H}_f$ ).  
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=137$  ppm (C1);  $\delta=124-122$  ppm (C3, C4);  $\delta=45$  ppm (C5);  $\delta=36$  ppm (C2);  $\delta=16$  ppm (C6).  
<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz): -143,08 (Heptett,  $J=710$  Hz).  
<sup>19</sup>F-NMR (281 MHz): -72,5 (d,  $J=710$  Hz).

## 6. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methy-imidazolium hexafluorophosphat

[0054] In einen 2 l Schlenkkolben werden 620,5 g (5 mol) 1-Butylimidazol vorgelegt und 630,5g (5 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Der Kolbeninhalt wird in ein 5l Becherglas überführt und zu einer Mischung von 839,7g (5 mol) Natriumhexafluorophosphat in 2 Liter Wasser gegeben. Sofort bildet sich das Produkt als eine zweite flüssige Phase. Nach einer Phasentrennung wird die wässrige Phase noch einmal mit 1 Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und das organische Extrakt von Methylenechlorid befreit. Beide Produktfraktionen werden vereinigt und über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methy-imidazoliumhexafluorophosphat in 92 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.



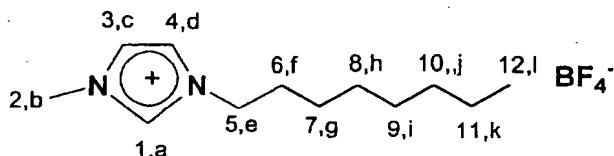
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,77 (3 H, tr,  $J=5,8$  Hz,  $\text{H}_a$ ); 1,05-1,17 (2 H, m,  $\text{H}_b$ ); 1,50-1,59 (2 H, m,  $\text{H}_c$ ); 3,51 (3 H, s,  $\text{H}_h$ ); 3,75 (2 H, tr,  $J=5,8$  Hz,  $\text{H}_d$ ); 6,95-7,26 (je 1 H, s,  $\text{H}_{f,g}$ ); 7,97 (1 H, s,  $\text{H}_e$ ).  
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13,3 (a); 19,4-35,7 (b, c, d); 49,5 (h); 122,2-123,5 (f,g); 135,7 (e).  
<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -143,08 (Heptett,  $J=710$  Hz).  
<sup>19</sup>F-NMR (281 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -72,5 (d,  $J=710$  Hz)

## 55 7. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Octyl-3-methy-imidazolium tetrafluoroborat

[0055] In einen 2 l Schlenkkolben werden 830,5 g (5 mol) 1-Octylimidazol vorgelegt und 630,5g (5 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Der Kolbeninhalt wird danach in ein 5l

Becherglas überführt und zu einer Mischung von 548,0g (5 mol) Natriumtetrafluoroborat in 2 Liter Wasser gegeben. Sofort bildet sich das Produkt als zweite, flüssige Phase. Nach einer Phasentrennung wird die wässrige Phase noch einmal mit 1 Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und das organische Extrakt von Methylenechlorid befreit. Beide Produktfraktionen werden vereinigt und über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Octyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat 5 in 94 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 ml des Produktes mit ca. 5 ml Wasser versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Chloridresten.

10



15

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=9.3$  ppm (s, 1H,  $\text{H}_a$ );  $\delta=7.26$  ppm (d, 1H,  $\text{H}_c$ );  $\delta=7.24$  ppm (d, 1H,  $\text{H}_d$ );  $\delta=4.1$  ppm (t, 2H,  $\text{H}_e$ );  $\delta=3.9$  ppm (s, 2H,  $\text{H}_b$ );  $\delta=1.6$  ppm (m, 2H,  $\text{H}_f$ );  $\delta=1.2$  ppm (m, 10H,  $\text{H}_{g,h,i,j,k}$ );  $\delta=0.8$  ppm (t, 3H,  $\text{H}_l$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=137$  ppm (C1);  $\delta=124-122$  ppm (C3, C4);  $\delta=48$  ppm (C5);  $\delta=35$  ppm (C2);  $\delta=29-24$  ppm (C6-C10);  $\delta=20$  ppm (C11);  $\delta=13$  ppm (C12).

$^{19}\text{F-NMR}$  (281 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= -151,3$  ppm (d, 1J(BF)= 22 Hz)

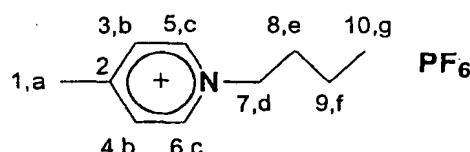
25

**8. Synthese der ionische Flüssigkeit 4-Methyl-N-butyl-pyridinium hexafluorophosphat**

[0056] In einen 2 l Schlenkkolben werden 465,7 g (5 mol) 4-Picolin vorgelegt und 1051,0 (5 mol) Dibutylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Der Kolbeninhalt wird danach in ein 5 l Becherglas überführt und zu einer Mischung von 839,7g (5 mol) Natriumhexafluorophosphat in 2 Liter Wasser gegeben. Sofort bildet sich ein weißer Feststoff, der durch Filtration isoliert wird. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 1 Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und von Methylenechlorid befreit. Das Produkt wird über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumhexafluorophosphat in 82 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplette Abwesenheit von Halogenidionen.

35

40



45

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,79 (3 H, tr,  $J=7,45$  Hz,  $\text{H}_a$ ); 1,24 (2 H, mult,  $\text{H}_b$ ); 1,81 (2 H, mult,  $\text{H}_c$ ); 2,50 (3 H, s,  $\text{H}_k$ ); 4,43 (2 H, tr,  $J=7,2$  Hz,  $\text{H}_d$ ); 7,72 (2 H,  $\text{H}_{g,h}$ ); 8,56 (2 H,  $\text{H}_{e,f}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13,1 (a); 18,9 (b); 21,6 (k); 33,0 (c); 60,8 (d); 128,8 (g,h); 143,3 (i); 159,3 (e,f).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -143,08 (Heptett,  $J=710$  Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$  (281 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -72,5 (d,  $J=710$  Hz)

50

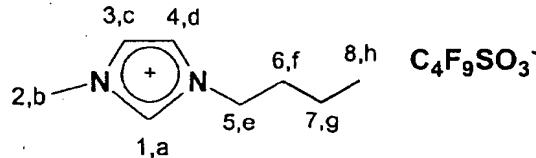
**9. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumnonafluorobutansulfonat**

55

[0057] In einen 5 l Reaktionsgefäß werden 620,5 g (5 mol) 1-Butylimidazol vorgelegt und 630,5g (5 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Der Reaktorinhalt wird mit einer Mischung von 1690,0g (5 mol) Kaliumnonafluorobutansulfonat in 2 Liter Wasser versetzt. Sofort bildet sich das Produkt als eine zweite flüssige Phase. Nach einer Phasentrennung wird die wässrige Phase noch einmal mit 1 Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und das organische Extrakt von Methylenechlorid befreit. Beide Produktfraktionen werden vereinigt und über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methylimidazolium-nonafluorobutansulfonat in 90 %iger Aus-

beute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplett Abwesenheit von Halogenidionen.

5

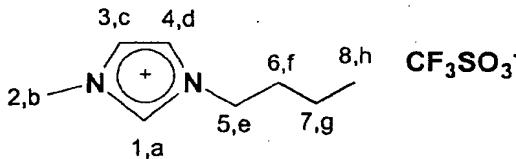


15       $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $\text{d}_3$ ): 0,87 (3 H, tr,  $J=9,2$  Hz,  $\text{H}_\text{b}$ ); 1,29-1,38 (2 H, m,  $\text{H}_\text{g}$ ); 1,90-2,00 (2 H, m,  $\text{H}_\text{f}$ ); 4,04 (3 H, s,  $\text{H}_\text{b}$ ); 4,35 (2 H, tr,  $J=9,3$  Hz,  $\text{H}_\text{e}$ ); 7,71;7,78 (je 1 H, s,  $\text{H}_{\text{c},\text{d}}$ ); 9,11 (1 H, s,  $\text{H}_\text{a}$ ) ppm.

#### 10. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluormethylsulfonat

20      [0058] In einen 2 l Schlenkkolben werden 620,5 g (5 mol) 1-Butylimidazol vorgelegt und 630,5g (5 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Der Kolbeninhalt wird in ein 5l Becherglas überführt und zu einer Mischung von 860,3g (5 mol) Natriumtrifluormethansulfonat in 2 Liter Wasser gegeben. Sofort bildet sich das Produkt als eine zweite flüssige Phase. Nach einer Phasentrennung wird die wässrige Phase noch einmal mit 1 Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und das organische Extrakt von Methylenechlorid befreit. Beide Produktfraktionen werden vereinigt und über Nacht bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluormethylsulfonat in 84 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplett Abwesenheit von Halogenidionen.

30

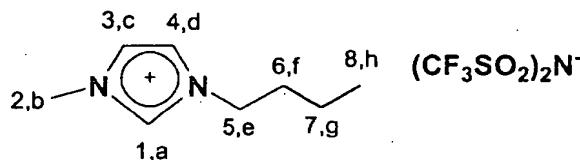


40       $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $\text{d}_3$ ): 0,87 (3 H, tr,  $J=9,2$  Hz,  $\text{H}_\text{b}$ ); 1,29-1,38 (2 H, m,  $\text{H}_\text{g}$ ); 1,90-2,00 (2 H, m,  $\text{H}_\text{f}$ ); 4,04 (3 H, s,  $\text{H}_\text{b}$ ); 4,35 (2 H, tr,  $J=9,3$  Hz,  $\text{H}_\text{e}$ ); 7,71;7,78 (je 1 H, s,  $\text{H}_{\text{c},\text{d}}$ ); 9,11 (1 H, s,  $\text{H}_\text{a}$ ) ppm.

#### 11. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluormethylsulfon)imid

45      [0059] In einen 5 l Reaktionsgefäß werden 620,5 g (5 mol) 1-Butylimidazol vorgelegt und 630,5g (5 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Dazu gibt man eine Mischung von 1435,3g (5 mol) Lithium-bis-trifluormethansulfonimid in 2 Liter Wasser. Sofort bildet sich das Produkt als eine zweite flüssige Phase. Nach einer Phasentrennung wird das Produkt bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfon)imid in 98 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplett Abwesenheit von Halogenidionen.

55



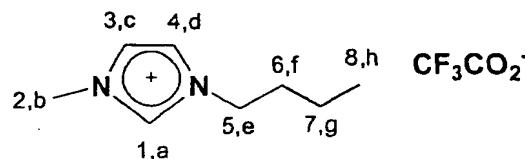
10  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $d_3$ ): 0,95 (3 H, tr,  $J=9,2$  Hz,  $H_b$ ); 1,33-1,39 (2 H, m,  $H_g$ ); 1,90-2,00 (2 H, m,  $H_f$ ); 4,07 (3 H, s,  $H_b$ ); 4,37 (2 H, tr,  $J=9,3$  Hz,  $H_e$ ); 7,71;7,76 (je 1 H, s,  $H_{c,d}$ ); 9,02 (1 H, s,  $H_a$ ) ppm.

### 12. Synthese der ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat

15 [0060] In einen 5 l Reaktionsgefäß werden 620,5 g (5 mol) 1-Butylimidazol vorgelegt und 630,5 g (5 mol) Dimethylsulfat portionsweise zugegeben. Der Ansatz wird danach 15 Minuten nachgerührt. Dazu gibt man eine Mischung von 680,0g (5 mol) Natriumtrifluoracetat in 2 Liter Wasser.

20 [0061] Sofort bildet sich das Produkt als eine zweite flüssige Phase. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase 3 mal mit je einem Liter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  befreit und der Rückstand wird mit der abgetrennten ionischen Flüssigkeit aus der Phasentrennung vereint. Das Produkt wird bei 60°C am HV getrocknet. Man erhält 1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluoracetat in 75 %iger Ausbeute. Zum qualitativen Nachweis auf Chloridreste, werden ca. 1 g des Produktes in ca. 5 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden dann ca. 3-4 Tropfen Silbernitrat gegeben um etwaig vorhandenes Chlorid als Silberchlorid auszufällen. Das Ausbleiben eines Silberchlorid-Niederschlags spricht für die komplettete Abwesenheit von Halogenidionen.

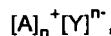
25



35  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $d_3$ ): 0,94 (3 H, tr,  $J=9,3$  Hz,  $H_b$ ); 1,37 (2 H, m,  $H_g$ ); 1,92 (2 H, m,  $H_f$ ); 4,07 (3 H, s,  $H_b$ ); 4,37 (2 H, tr,  $J=9,3$  Hz,  $H_e$ ); 7,78;7,84 (je 1 H, s,  $H_{c,d}$ ); 9,88 (1 H, s,  $H_a$ ) ppm.

### Patentansprüche

40 1. Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



45 wobei  $n = 1$  oder 2 ist und das Anion  $[Y]^{n-}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrafluoroborat ( $[\text{BF}_4]^-$ ), Tetrachloroborat ( $[\text{BCl}_4]^-$ ), Hexafluorophosphat ( $[\text{PF}_6]^-$ ), Hexafluoroantimonat ( $[\text{SbF}_6]^-$ ), Hexafluoroarsenat ( $[\text{AsF}_6]^-$ ), Tetrachloroaluminat ( $[\text{AlCl}_4]^-$ ), Trichlorozinkat ( $[\text{ZnCl}_3]^-$ ), Dichlorocuprat, Sulfat ( $[\text{SO}_4]^{2-}$ ), Carbonat ( $[\text{CO}_3]^{2-}$ ), Fluorosulfonat,  $[\text{R}'-\text{COO}]^-$ ,  $[\text{R}'-\text{SO}_3]^-$  oder  $[(\text{R}'-\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ , und  $\text{R}'$  ein linearer oder verzweigter 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltender aliphatischer oder alicyclicscher Alkyl- oder ein  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Aryl-,  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl- oder  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl- $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -aryl-Rest ist, der durch Halogenatome substituiert sein kann, das Kation  $[A]^+$  ist ausgewählt aus

- quartären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel

55



EP 1 182 196 A1

- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel



- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel

10

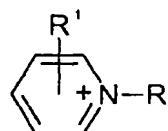


15

wobei der Imidazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel

20



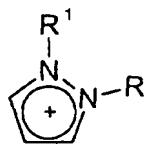
25

wobei der Pyridin-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

30

- Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel

35



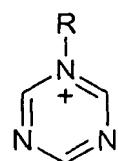
40

wobei der Pyrazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

45

- und Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel

45



55

wobei der Triazol-Kern substituiert sein kann mit wenigstens einer Gruppe, die ausgewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aminoalkyl-, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl- oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen,

EP 1 182 196 A1

und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Wasserstoff;
- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- Heteroaryl-, Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Heteroaryl-Rest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, der mit wenigstens einer Gruppe ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- Aryl-, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder einem Halogenatomen substituiert sein können;

dadurch gekennzeichnet, dass die zugrundeliegenden Amine, Phosphine, Imidazole, Pyridine, Triazole und Pyrazole mit einem Disulfat der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>5</sup> alkyliert werden, wobei die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sein können aus

- linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder alicyclischen Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen;
- Heteroaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Arylrest und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus N, O und S, die mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und/oder Halogenatomen substituiert sein können;
- Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen im Arylrest, die gegebenenfalls mit wenigstens einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und/oder einem Halogenenatomen substituiert sein können, alkyliert werden und anschließend ein Austausch des Sulfatanions R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder R<sup>5</sup>-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> durch das oben definierte Anion [Y]<sup>-</sup> oder [Y]<sup>2-</sup> erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Anionenaustausch mit Metallsalzen der Formel M<sup>m+</sup>[Y]<sub>m</sub><sup>-</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup>[Y]<sup>2-</sup> oder M<sup>2+</sup>[Y]<sup>2-</sup> erfolgt, wobei die Anionen [Y]<sup>-</sup> und [Y]<sup>2-</sup> ausgewählt sind aus der in Anspruch 1 definierten Gruppe und m = 1, 2 oder 3 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, dass das Metall-Ion M ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle, Blei oder Silber.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des zum Anionenaustausch verwendeten Metallsalzes der Formel M<sup>m+</sup>[Y]<sub>m</sub><sup>-</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup>[Y]<sup>2-</sup> oder M<sup>2+</sup>[Y]<sup>2-</sup> zur Reaktionsmischung nach der Alkylierung mit dem Disulfat der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>5</sup> erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein der Anionenaustausch mit dem Metallsalz der Formel M<sup>m+</sup>[Y]<sub>m</sub><sup>-</sup>, M<sub>2</sub><sup>+</sup>[Y]<sup>2-</sup> oder M<sup>2+</sup>[Y]<sup>2-</sup> in wässriger Lösung erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis des Disulfats der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>-SO<sub>4</sub>-R<sup>5</sup> zu den zugrundeliegenden Aminen, Phosphinen, Imidazolen-, Triazolen-, Pyrazolen-, oder Pyridinen zwischen 1 und 5 liegt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Substanz oder unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Chlorbenzol, Methylenchlorid, Acetonitril, Toluol, Tetrahydrofuran, Diethylether, oder Gemische dieser organischen Lösungsmittel eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 und 8 dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis des zugesetzten organischen Lösungsmittels zu den zugrundeliegenden Aminen, Phosphinen, Imidazolen, Triazolen, Pyrazolen oder Pyridinen zwischen 0,5 und 20 beträgt.

EP 1 182 196 A1

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion dem Disulfat der allgemeinen Formel  $R^4-SO_4-R^5$  bei einer Temperatur zwischen -10 und 250°C durchgeführt wird.

5 11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszeit 1 min bis 8h beträgt.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anionenaustausch bei einer Temperatur zwischen -10 und 100°C durchgeführt wird.

10 13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die zum Anionenaustausch eingesetzte wässrige Lösung das Metallsalz in einer Konzentration von 0,1 bis 99 Gew.-% enthält.

15 14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das durch die Alkylierung erhaltene Sulfatsalz  $[A]^+[R^4-SO_4]$  oder  $[A]^+[R^5-SO_4]$  vor dem Anionenaustausch isoliert wird oder ohne vorherige Isolierung mit der Lösung des Metallsalzes der allgemeinen Formel  $M^{m+}[Y]_m$ ,  $M_2^{2+}[Y]^{2-}$  oder  $M^{2+}[Y]^{2-}$  versetzt wird.

15 15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^4 = R^5$  ist.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 8441

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)						
A	GB 2 337 754 A (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE) 1. Dezember 1999 (1999-12-01) * das ganze Dokument *	1	C07D233/54 C07D213/20						
A	WO 97 02252 A (COVALENT ASSOCIATES, INC.) 23. Januar 1997 (1997-01-23) * Seite 8 - Seite 9 *	1							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)									
C07D									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>25. Januar 2001</td> <td>Van Bijlen, H</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	25. Januar 2001	Van Bijlen, H
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	25. Januar 2001	Van Bijlen, H							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 8441

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-01-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2337754 A	01-12-1999	FR	2779143 A	03-12-1999
		NL	1012169 C	30-11-1999
WO 9702252 A	23-01-1997	EP	0839139 A	06-05-1998
		US	5827602 A	27-10-1998

2002-306325/35	E19	SOLVY-2000.08.24	E(5-G3A, 7-D4A, 7-D8, 7-D9A, 7-D13C, 10-A22F, 10-A22G)
SOLVENT INNOVATION GMBH	*EP 1182196-A1		
2000.08.24 2000-118441(+2000EP-118441) (2002.02.27) C07D			
233/54, 213/20			
<b>Preparation of halide-free ionic liquid, for use as a solvent or extractant, involves alkylation of an amine, phosphine, imidazole, pyridine, triazole or pyrazole with a sulfate diester, followed by anion exchange (Ger)</b>	$(A_n)^+(Y_n^-)$ (I) $R_4SO_2R_5$ (II)	$Y_n^- = BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, AlCl_4^-, ZnCl_3^-, CuCl_2^-, SO_4^{2-},$ $CO_3^{2-}, R'COO^-, R'SO_3^-$ or $(R'SO_2)_2N^-$ ;	$R' = 1-12C$ linear, branched or cyclic alkyl, 5-18C aryl, (5-18C) aryl-(1-6C) alkyl or (1-6C) alkyl-(5-18C) aryl (all optionally halo-substituted);
C2002-089336 (AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI)	$A^- = N^+R_1R_2R_3R$ or $P^+R_1R_2R_3R$ ; or $1-(R)-3-(R_1)-imidazolium$ , $(R_1)-substituted 1-(R)-pyridinium$ , $1-(R)-2-(R_1)-pyrazolium$ or $1-(R)-1,3,5-triazolium$ (all optionally ring-substituted by one or more of 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy, 1-6C aminoalkyl, 5-12C aryl or (5-12C) ary-(1-6C) alkyl);	$R_1-R_3 = H$ ; 1-20C linear, branched or cyclic alkyl; Het or Het-(1-6C) alkyl; or Ar or Ar-(1-6C) alkyl;	$R, R_4, R_5 = 1-24C$ linear, branched or cyclic alkyl; Het-(1-6C) alkyl; Ar-(1-6C) alkyl;
Addnl. Data: WASSERSCHEID P, HILGERS C			
<b>NOVELTY</b>			
Preparation of ionic liquids (I) involves alkylating an amine, phosphine, imidazole, pyridine, triazole or pyrazole corresponding to the cation of (I) with a sulfate diester (II), then replacing the sulfate anion by the anion of (I).			
<b>DETAILED DESCRIPTION</b>			
Preparation of ionic liquids of formula (I) involves alkylating the amine, phosphine, imidazole, pyridine, triazole or pyrazole, corresponding to the cation $A^+$ , with a sulfate diester of formula (II), then replacing the sulfate anion $R_4SO_4^-$ or $R_5SO_4^-$ by the anion $Y_n^-$ .			
			EP 1182196-A+

Ar = 5-12C aryl (optionally substituted by one or more of 1-6C alkyl and halo); and  
Ar' = 5-24C aryl (optionally substituted by one or more of 1-6C alkyl and halo).

USE

(I) are useful as solvents for transition metal-catalyzed reactions or as extractants for separation of materials.

ADVANTAGE

(I) are obtained directly in high yield and purity (in particular free of halide ion impurities). The alkyl sulfates have higher reactivity than the corresponding halides, typically allowing complete alkylation to be carried out in a short time (e.g. less than 15 minutes) at room temperature. The process is suitable for large-scale use.

EXAMPLE

1-Butyl-imidazole (620.5 g) was treated in portions with dimethyl sulfate (630.5 g). After stirring for 15 minutes, the mixture was added to a mixture of sodium tetrafluoroborate (548.0 g) and 2L of water, then extracted with dichloromethane (4 x 1L). The combined organic phase was evaporated and the product was dried to give chloride-free 1-

butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in 84% yield.

TECHNOLOGY FOCUS

Inorganic Chemistry - Preferred Process: Anion exchange is effected using metal salts of formula  $Mm+(Y')_m$ ,  $M_2^+(Y^2)$  or  $M^2+(Y^2)$ , which are preferably added to the alkylation reaction mixture, especially in aqueous solution (specifically having a concentration of 0.1-99 wt %).

M = metal, preferably alkali metal, alkaline earth metal, Pb or Ag; and m = 1-3.

Anion exchange is carried out at -10 to +100°C, with or without isolation of the sulfate salt intermediate.

Organic Chemistry - Preferred Process: The molar ratio of (II) (in which R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are preferably the same) to cation precursor is 1.5.

Alkylation is carried out in bulk or in an organic solvent (specifically chlorobenzene, dichloromethane, acetonitrile, toluene, tetrahydrofuran and/or diethyl ether; and preferably used at a molar ratio to cation precursor of 0.5-20), at -10 to 250°C for 1 minute to 8 hours. (20pp2400DwgNo.0/0)

EP 1182196-A